

# SYNERGISTIC FLAME PROTECTION AGENT COMBINATION FOR THERMOPLASTIC POLYMERS

**Patent number:** WO9739053

**Publication date:** 1997-10-23

**Inventor:** JENEWEIN ELKE (DE); KLEINER HANS-JERG (DE); WANZKE WOLFGANG (DE); BUDZINSKY WINFRIED (DE)

**Applicant:** CLARIANT GMBH (DE); JENEWEIN ELKE (DE); KLEINER HANS JERG (DE); WANZKE WOLFGANG (DE); BUDZINSKY WINFRIED (DE)

**Classification:**

- **international:** C08K5/5313; C08K5/34; C08L67/00

- **european:** C08K5/3445, C08K5/3492D, C08K5/3492S, C08K5/5313, C08L67/02

**Application number:** WO1997EP01664 19970402

**Priority number(s):** DE19961014424 19960412

**Also published as:**

- EP0892829 (A1)
- US6365071 (B1)
- DE19614424 (A1)
- EP0892829 (B1)
- AU711202 (B2)

**Cited documents:**

- EP0699708
  - FR2422698
  - US3594347
  - DE2252258
  - EP0006568
- [more >>](#)

Abstract not available for WO9739053

Abstract of correspondent: **US6365071**

The present invention relates to a synergistic flame retardant combination for thermoplastic polymers, preferably engineering plastics, especially for polyesters, which as component A comprises a phosphinic salt of the formula (I) defined in the description and/or a diphosphinic salt of the formula (II) and/or polymers thereof, and as component B comprises a nitrogen compound of the formula (III) to (VIII) defined in the description, or a mixture of the compounds represented by the formulae

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2000-508365

(P2000-508365A)

(43) 公表日 平成12年7月4日(2000.7.4)

(51) Int.Cl.*	識別記号	F I	マーク* (参考)
C 08 L 101/00		C 08 L 101/00	
C 08 K 5/34		C 08 K 5/34	
5/5313		5/5313	
C 08 L 67/02		C 08 L 67/02	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願平9-536693
(86) (22) 出願日	平成9年4月2日(1997.4.2)
(85) 翻訳文提出日	平成10年10月12日(1998.10.12)
(86) 國際出願番号	PCT/EP97/01664
(87) 國際公開番号	WO97/39053
(87) 國際公開日	平成9年10月23日(1997.10.23)
(31) 優先権主張番号	19614424.8
(32) 優先日	平成8年4月12日(1996.4.12)
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)
(81) 指定国	EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), AU, CA, JP, KR, NO, SG, US

(71) 出願人	クラリアント・ゲゼルシャフト・ミト・ベ シュレンクテル・ハフツング ドイツ連邦共和国、D-65929 フランク フルト・アム・マイン、ブリューニングス トラーセ、50
(72) 発明者	イエーネヴァイン・エルケ ドイツ連邦共和国、D-86368 ゲルスト ホーフェン、マイエンストラーゼ、15
(72) 発明者	クライナー・ハンス-イエルク ドイツ連邦共和国、D-61476 クローン ベルク、アルトケーニッヒストラーゼ、11 アー
(74) 代理人	弁理士 江崎 光史 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性ポリマー用の相乗難燃剤コンピネーション

(57) 【要約】

本発明は、成分Aとして明細書中で定義される式(I)で表されるホスフィン酸塩及び/または式(II)で表されるジホスフィン酸塩及び/またはこれらのポリマー、及び成分Bとして、明細書中で定義される式(III)～(VIII)で表される窒素化合物またはこれらの式で表される化合物の混合物を含む、熱可塑性ポリマー、好ましくはエンジニアリングプラスチック、特にポリエステル用の相乗難燃剤コンピネーションに関する。

## 【特許請求の範囲】

1. 成分Aとして、明細書中に定義される式(I)で表されるホスフィン酸塩及び／または式(II)で表されるジホスフィン酸塩及び／またはこれらのポリマー：式中、

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、線状かまたは分枝状のC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-アルキル、好ましくはC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-アルキルであり、

R<sup>3</sup>は、線状かまたは分枝状のC<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-アルキレン、またはC<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-アリーレン、-アルキルアリーレン、-アリールアルキレンであり、

Mは、カルシウムイオン、アルミニウムイオン、亜鉛イオン、好ましくはアルミニウムイオンであり、

mは、2または3であり、

nは、1または3であり、

Xは、1または2である；

及び成分Bとして、明細書中で定義される式(III)～(VIII)の窒素化合物またはこれらの混合物：

式中、

R<sup>4</sup>～R<sup>6</sup>は、水素、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-アルキル、C<sub>5</sub>-C<sub>16</sub>-シクロアルキルまたは-アルキルシクロアルキル(これらは場合によってはヒドロキシルまたはC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-ヒドロキシアルキル官能基によって置換されていてもよい)、C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-アルケニル、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-アルコキシ、-アシル、-アシルオキシ、C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-アリール、並びに-O-R<sup>4</sup>及び-N(R<sup>4</sup>)R<sup>5</sup>であるかあるいはN-脂環式またはN-芳香族基であり(但し、R<sup>4</sup>～R<sup>6</sup>は同時に水素にはならない)、

R<sup>7</sup>～R<sup>11</sup>は、置換基-N(R<sup>4</sup>)R<sup>5</sup>、N-脂環式基及びN-芳香族基を除いて、R<sup>4</sup>～R<sup>6</sup>と同じ基である：

を含む、熱可塑性ポリマー、特にポリエステル用の相乗難燃剤コンビネーション。

2. 成分Bが、ベンゾグアナミン、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、アラントイン、グリコウリル、メラミンシアヌレート、メラミンホスフ

エート、ジメラミンホスフェート、メラミンピロホスフェートまたは尿素シアヌレートである、請求の範囲第1項に記載の難燃剤コンビネーション。

3. 請求の範囲第1項または2項に記載の難燃剤コンビネーションを、熱可塑性ポリマー、好ましくはポリスチレン-HIポリフェニレンエーテル、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、並びにABSまたはPC/ABSタイプのブレンドまたはポリブレンド、特にポリエステルの種類のエンジニアリングプラスチックを難燃性化するために使用する方法。
4. 成分A及びBを、互いに独立してそれぞれ、完成したポリマー成形材料を基準として、1～30重量%、好ましくは3～20重量%、特に5～15重量%の濃度で使用する、請求の範囲第3項に記載の難燃剤コンビネーションの使用方法。
5. 請求の範囲第1項または2項に記載の難燃剤コンビネーションを含む、熱可塑性ポリマー成形材料。
6. ポリマーが、ポリスチレン-HIポリフェニレンエーテル、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、並びにABSまたはPC/ABSタイプのブレンドまたはポリブレンドの種類のエンジニアリングプラスチックである、請求の範囲第5項に記載の熱可塑性ポリマー成形材料。
7. ポリマーがポリエステルである、請求の範囲第5項に記載の熱可塑性ポリマー成形材料。

## 【発明の詳細な説明】

### 熱可塑性ポリマー用の相乗難燃剤コンビネーション

本発明は、ホスフィン酸カルシウム、-アルミニウムまたは-亜鉛と或る相乗性窒素含有化合物とを含む相乗難燃剤コンビネーションに関する。

燐含有化合物またはハロゲン含有化合物あるいはこれらの混合物をポリマーに添加することによってそのポリマーを難燃性にすることはしばしば行われることである。燐含有化合物と窒素含有化合物との混合物もしばしば難燃剤として使用される。

既にホスフィン酸のアルカリ金属塩が、ポリエステル用の難燃剤として提案されている(ドイツ特許出願公開第2 252 258号)。これらは30重量%までの量で添加しなければならず、しかも時には加工装置に対して望ましくない腐蝕促進作用を示す。

更に、アルカリ金属あるいは周期律表の第2または第3主族または亜族の金属とのホスフィン酸の塩、特に亜鉛塩が、難燃性ポリアミド成形材料を製造するために使用されている(ドイツ特許出願公開第2 447 727号)。

ホスフィン酸カルシウム及びホスフィン酸アルミニウムがポリエステル中で特に効果的であることがわかっている(ヨーロッパ特許出願公開第699 708号)。しかし、これらのホスフィン酸塩を工業的規模で製造することは比較的煩雑でかつ費用がかかり、そのため、これらの材料をプラスチック用の難燃剤として使用する可能性は著しく制限される。

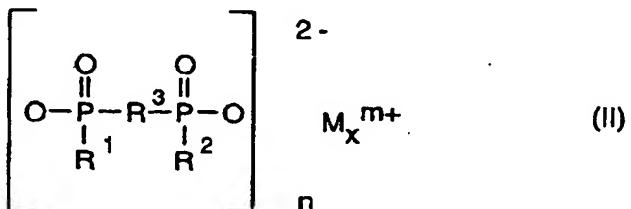
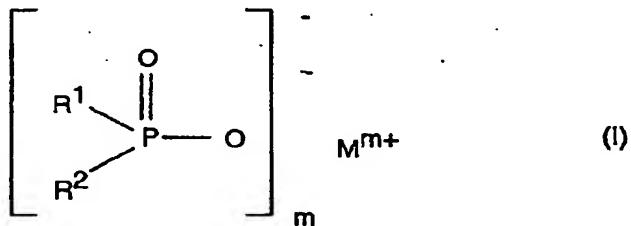
上記のホスフィン酸塩と窒素系の塩基であるメラミン、ジシアンジアミド及びグアニジンとのコンビネーションも、様々なプラスチックのための難燃剤として提案されている(ヨーロッパ特許出願公開第6 568号)。これに関連して、一定のモル割合で燐と窒素を含む混合物が特に効果的な難燃剤であることがわかっている。

しかし、上記の窒素化合物はプラスチックの特性パターンに極めて不利な作用を示すか、あるいは或る種のプラスチック(例えば、ポリエステル及びポリアミド)中では加工処理するのが困難であるかまた時には不可能である。このような

欠点の例は、低い熱安定性、過度の揮発性、強い塩基性及びプラスチックとの相容性のなさである。

この度、驚くべきことに、時にはより低い窒素含有量であっても、ヨーロッパ特許出願公開第6 568号中で規定されるものよりも、より高い熱安定性及びより低い揮発性を持つ或る窒素化合物が、ホスフィン酸カルシウム、ホスフィン酸アルミニウム並びにホスフィン酸亜鉛との組み合せで特に良好な難燃性化作用を示し、そして熱可塑性プラスチックと一緒に加工処理するのに非常に適していることが見出された。これらの窒素化合物とホスフィン酸カルシウム、アルミニウム及び亜鉛との混合物は、その相乗作用により、これらのホスフィン酸塩単体使用の場合よりも、熱可塑性ポリマー、特にポリエステルに対して著しくより費用効果性の高い難燃性化作用を与える。

それゆえ、本発明は、成分Aとして、以下の式(I)で表されるホスフィン酸塩及び／または以下の式(II)で表されるジホスフィン酸塩及び／またはこれらのポリマー：



[式中、

$\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は、線状かまたは分枝状のC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-アルキル、好ましくはC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-アルキル（例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、tert-ブチル、

n-ペンチル)、あるいはフェニルであり、

R<sup>3</sup>は、線状かまたは分枝状のC<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-アルキレン(例えば、メチレン、エチレン、n-プロピレン、イソプロピレン、n-ブチレン、tert-ブチレン、n-ペンチレン、n-オクチレン、n-ドデシレン)、C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-アリーレン(例えば、フェニレン、ナフチレン)、C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-アルキルアリーレン(例えばメチルフェニレン、エチルフェニレン、tert-ブチルフェニレン、メチルナフチレン、エチルナフチレン、tert-ブチルナフチレン)、C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-アリールアルキレン(例えば、フェニルメチレン、フェニルエチレン、フェニルプロピレン、フェニルブチレン)であり、

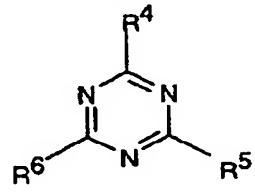
Mは、カルシウムイオン、アルミニウムイオン、亜鉛イオン、好ましくはアルミニウムイオンであり、

mは、2または3であり、

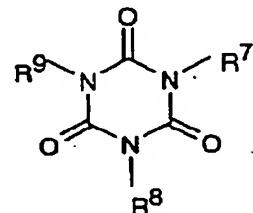
nは、1または3であり、

Xは、1または2である]

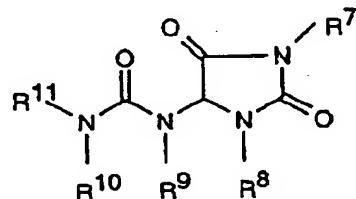
及び、成分Bとして、以下の式(III)～(VII)の窒素化合物またはこれらの式によつて表される化合物の混合物：



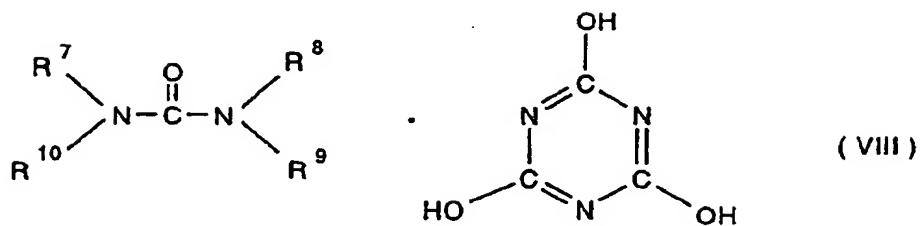
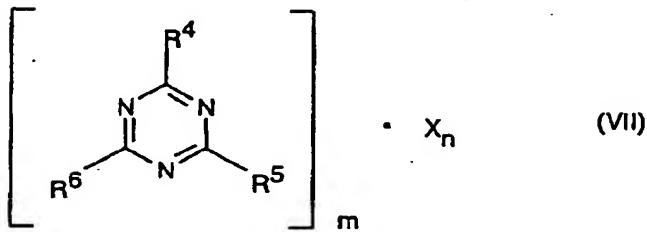
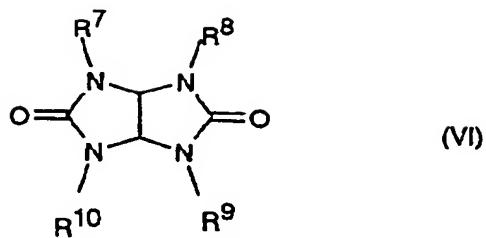
(III)



(IV)



(V)



[式中、

R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は以下のように定義され得る；

水素、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-アルキル、C<sub>5</sub>-C<sub>16</sub>-シクロアルキルまたは-アルキルシクロアルキル（これらは場合によってはヒドロキシまたはC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-ヒドロキシアルキル官能基によって置換されていてもよい）、C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-アルケニル、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-アルコキシ、-アシリル、-アシリルオキシ、C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-アリール並びに-O-R<sup>4</sup>及び-N(R<sup>4</sup>)R<sup>5</sup>であるか（但し、メラミン、R<sup>4</sup>～R<sup>6</sup>=Hの場合は除く）あるいはN-脂環式またはN-芳香族のものであり、ここでN-脂環式のものとは、ピロリジン、ピペリジン、イミダゾリジン、ピペラジンなどの環状N-化合物を意味し、そしてN-芳香族のものとは、ピロール、ピリジン、イミダゾール、ピラジンなどの複素芳香族環化合物を意味する]を含む、熱可塑性ポリマー、特にポリエステル用の相乗難燃剤コンビネーションを提供する。

R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>及びR<sup>11</sup>は、置換基-N(R<sup>4</sup>)R<sup>5</sup>、N-脂環式基及びN-芳香族基は除いて、R<sup>4</sup>～R<sup>6</sup>と同じ基である。

以下においては、“ホスフィン酸塩”という用語は、ホスフィン酸及びジホスフィン酸の塩及びこれらのポリマーを意味する。

ホスフィン酸塩は、水性媒体中で生成され、本質的にこれはモノマー性の化合物である。反応条件に依存して、ポリマー性のホスフィン酸塩も形成され得る。

ホスフィン酸塩の一成分としての適当なホスフィン酸の例は、ジメチルホスフィン酸、エチルメチルホスフィン酸、ジエチルホスフィン酸、メチル-n-プロピルホスフィン酸、メタンジ(メチルホスフィン酸)、ベンゼン-1,4-(ジメチルホスフィン酸)、メチルフェニルホスフィン酸及びジフェニルホスフィン酸である。

本発明のホスフィン酸の塩は、ヨーロッパ特許出願公開第699 708号明細書により詳細に記載されている公知方法によって製造できる。この方法では、ホスフィン酸を水性溶液の形で金属炭酸塩、金属水酸化物または金属酸化物と反応させる。

本発明におけるポリマーとは以下のものである：

1. モノ-またはジオレフィンのポリマー、例えばポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリブチレン、ポリ-1-ブテン、ポリイソブレンまたはポリブタジエン；並びにシクロオレフィンのポリマー、例えばシクロペンテンまたはノルボルネンのポリマー；更にポリエチレン(架橋されていてもよい)、例えば高密度ポリエチレン(HDPE)、高密度で高分子量のポリエチレン(HDPE-HMW)、高密度で超高分子量のポリエチレン(HDPE-UHMW)、中密度ポリエチレン(MDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)、分枝状低密度ポリエチレン(BLDPE)。
2. 上の1)で挙げたポリマーの混合物、例えばポリプロピレンとポリイソブチレンとの混合物、ポリプロピレンとポリエチレンとの混合物(例えばPP/HDPE、PP/LDPE)、及び種々のポリエチレンの混合物(例えばLDPE/HDPE)。
3. モノオレフィンまたはジオレフィンの相互のまたは他のビニルモノマーとのコポリマー、例えばエチレン-プロピレンコポリマー、線状低密度ポリエチレン

(LLDPE) 及びこれと低密度ポリエチレン (LDPE) との混合物、プロピレン-1-ブテンコポリマー、プロピレン-イソブチレンコポリマー、エチレン-1-ブテンコポリマーなど。更に加えて、エチレン-アルキルアクリレートコポリマー、エチレン-ビニルアセテートコポリマー及びこれと一酸化炭素とのコポリマー、またはエチレン-アクリル酸コポリマー及びこれの塩(アイオノマー)、並びにエチレンとプロピレン及びジエン、例えばヘキサジエン、ジシクロペントジエンまたはエチリデンノルボルネンとのターポリマー；更に、これらのコポリマー相互のまたは上の1)で挙げたポリマーとの混合物、例えばポリプロピレン/エチレン-プロピレンコポリマー、LDPE/エチレン-ビニルアセテートコポリマー、LDPE/エチレン-アクリル酸コポリマー、LLDPE/エチレン-ビニルアセテートコポリマー、LLDPE/エチレン-アクリル酸コポリマー、及び交互またはランダムポリアルキレン-一酸化炭素コポリマー及びこれと例えばポリアミドなどの他のポリマーとの混合物。

4. ポリスチレン、ポリ(*p*-メチルスチレン)、ポリ( $\alpha$ -メチルスチレン)。
5. スチレンまたは $\alpha$ -メチルスチレンとジエンまたはアクリル酸誘導体とのコポリマー、例えばスチレン-ブタジエン、スチレン-アクリロニトリル、スチレン-アルキルメタクリレート、スチレン-ブタジエンアルキルアクリレートまたは-メタクリレート、スチレン-無水マレイン酸、スチレン-アクリロニトリル-メタクリレート；スチレンコポリマーと他のポリマー、例えばポリアクリレート、ジエンポリマーまたはエチレン-プロピレン-ジエンターポリマーからなる耐衝撃性混合物；及びスチレンのブロックコポリマー、例えばスチレン-ブタジエン-スチレン、スチレン-イソブレン-スチレン、スチレン-エチレン/ブチレン-スチレンまたはスチレン-エチレン/プロピレン-スチレン。
6. スチレンまたは $\alpha$ -メチルスチレンのグラフトコポリマー、例えばスチレン(側鎖)／ポリブタジエン(主鎖)；スチレン／ポリブタジエン-スチレンまたはポリブタジエン-アクリロニトリルコポリマー；スチレン及びアクリロニトリル(及び／またはメタクリロニトリル)／ポリブタジエン；スチレン、アクリロニトリル及びメチルメタクリレート／ポリブタジエン；スチレン及び無水マレイン酸／ポリブタジエン；スチレン、アクリロニトリル及び無水マレイン酸また

はマレイミド/ポリブタジエン;スチレン及びマレイミド/ポリブタジエン;スチレン及びアルキルアクリレート及び/またはアルキルメタクリレート/ポリブタジエン;スチレン及びアクリロニトリル/エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー;スチレン及びアクリロニトリル/ポリアルキルアクリレートまたはポリアルキルメタクリレート;スチレン及びアクリロニトリル/アクリレート-ブタジエンコポリマー、及び例えばABS、MBS、ASAまたはAESポリマーとして知られる、これらのものと上の5)で挙げたコポリマーとの混合物。

7. ハロゲン含有ポリマー、例えばポリクロロブレン、塩素化ゴム、塩素化及び臭素化イソブチレン-イソブレンコポリマー(ハロブチルゴム)、塩素化またはクロロスルホン化ポリエチレン、エチレンと塩素化エチレンとのコポリマー、エピクロロヒドリンホモ-及びコポリマー、特にハロゲン含有ビニル化合物のポリマー、例えばポリビニルクロライド、ポリビニリデンクロライド、ポリビニルフルオライド、ポリビニリデンフルオライド;並びにこれらのコポリマー、例えばビニルクロライド-ビニリデンクロライド、ビニルクロライド-ビニルアセテートまたはビニリデンクロライド-ビニルアセテート。

8.  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和酸及びこれの誘導体から誘導されるポリマー、例えばポリアクリレート及びポリメタクリレート、及び(ブチルアクリレートを用いて)耐衝撃特性が改良されたポリメチルメタクリレート、ポリアクリルアミド及びポリアクリロニトリル。

9. 上の8)で挙げたモノマー相互のまたは他の不飽和モノマーとのコポリマー、例えばアクリロニトリル-ブタジエンコポリマー、アクリロニトリル-アルキルアクリレートコポリマー、アクリロニトリル-アルコキシアルキルアクリレートコポリマー、アクリロニトリル-ビニルハライドコポリマーまたはアクリロニトリル-アルキルメタクリレート-ブタジエンターポリマー。

10. 不飽和アルコール及びアミン及び/またはこれのアシル誘導体またはアセタールから誘導されるポリマー、例えばポリビニルアルコール、ポリビニルアセテート、-ステアレート、-ベンゾエート及び-マレエート、ポリビニルブチラール、ポリアリルフタレート、ポリアリルメラミン;及びこれらとセクション1で

挙げたオレフィンとのコポリマー。

11. ポリアセタール、例えばポリオキシメチレン、及び例えばエチレンオキシドなどのコモノマーを含むポリオキシメチレン;熱可塑性ポリウレタン、アクリレートまたはMBSで改質されたポリアセタール。
12. ポリフェニレンオキシド及びスルフィド、及びこれらとスチレンポリマーまたはポリアミドとの混合物。
13. ジアミン及びジカルボン酸及び/またはアミノカルボン酸または対応するラクタムから誘導されるポリアミド及びコポリアミド、例えばポリアミド4、ポリアミド6、ポリアミド6/6、6/10、6/9、6/12、4/6、12/12、ポリアミド11、ポリアミド12;m-キシレン、ジアミン及びアジピン酸を出発材料として製造される芳香族ポリアミド;改質剤としてエラストマーを用いてまたは用いずに、ヘキサメチレンジアミンとイソ-及び/またはテレフタル酸から製造されるポリアミド、例えばポリ-2,4,4-トリメチルヘキサメチレンテレフタルアミドまたはポリ-m-フェニレンイソフタルアミド;上記のポリアミドとポリオレフィン、オレフィンコポリマー、アイオノマーあるいは化学的に結合されたまたはグラフトされたエラストマーとのブロックコポリマー;あるいは上記のポリアミドと、ポリエーテル、例えばポリエチレンギリコール、ポリプロピレンギリコールまたはポリテトラメチレンギリコールとのブロックコポリマー。加えて、EPDMまたはABSで改質されたコポリアミドまたはポリアミド;及び加工中に縮合されるポリアミド(RIMポリアミドシステム)。
14. ポリ尿素、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエステルイミド、ポリヒダントイン及びポリベンズイミダゾール。
15. ジカルボン酸及びジアルコール及び/またはヒドロキシカルボン酸または対応するラクトンから誘導されるポリエステル、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ-1,4-ジメチロールシクロヘキサンテレフタレート、ポリヒドロキシベンゾエート、並びにヒドロキシ末端基を有するポリエーテルから誘導されるブロックポリエーテルエステル;更に、ポリカーボネートまたはMBSで改質されたポリエステル。

16. ポリカーボネート及びポリエステルカーボネート。
17. ポリスルホン、ポリエーテルスルホン及びポリエーテルケトン。
18. 上記のポリマーの混合物(ポリブレンド)、例えばPP/EPDM、ポリアミド/EPDM またはABS、PVC/EVA、PVC/ABS、PVC/MBS、PC/ABS、PBTP/ABS、PC/ASA、PC/PBT、PVC/CPE、PVC/アクリレート、POM/熱可塑性PU、PC/熱可塑性PU、POM/アクリレート、POM/MBS、PP0/HIPS、PP0/PA6.6 及びコポリマー類。

ポリマーに添加するべき式Iまたは式IIのホスフィン酸塩またはジホスフィン酸塩の量は広い範囲内で変えることができる。通常その量は、完成したポリマー成形材料を基準として1～30重量%である。最適な量は、ポリマーの性質、成分Bの性質及び使用されるホスフィン酸塩自身の種類に依存し、実験により簡単に決定することができる。好ましくは、3～20重量%、特に5～15重量%である。

本発明のホスフィン酸塩は、使用するポリマーの性質及び所望とされる特性に依存して様々な物理的形態で使用することができる。例えば、ポリマー中で良好な分散状態を達成するためには、ホスフィン酸塩を微細な形に粉碎することができる。必要に応じて、様々なホスフィン酸塩の混合物を使用することもできる。

本発明のホスフィン酸塩は熱的に安定しており、そして加工処理中にコポリマーを分解することも、ポリマー成形材料の作製プロセスに影響を与えることもない。このホスフィン酸塩は、ポリマーの製造及び加工条件下に揮発しない。

成分Bとして、当該相乗難燃剤コンビネーションは、式(I)～(VIII)の窒素化合物またはこれらの式で表される化合物の混合物を含む。式(VII)は、トリアジン化合物(I) (メラミンも含む)と適当な酸との付加物を示し、ここでm及びnはそれぞれ1または2であり得る。

このような化合物の例は、メラミンシアヌレート、メラミンホスフェート、メラミンピロホスフェート、メラミンジポレートなどである。

成分Bとしては、ヨーロッパ特許出願公開第584 567号明細書に記載されているような、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレートと芳香族ポリカルボン酸とのオリゴマー性エステルも使用することができる。

本発明において好ましい窒素化合物は、ベンゾグアナミン(式I、R<sup>4</sup>=フェニ

ル、 $R^5=R^6=-NH_2$ )、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート(式IV、 $R^7=R^8=R^9=-CH_2-CH_2-OH$ )、アラントイン(式V、 $R^7=R^8=R^9=R^{10}=R^{11}=H$ )、グリコウリル(式VI、 $R^7=R^8=R^9=R^{10}=H$ )並びにメラミンシアヌレート、メラミンホスフェート、ジメラミンホスフェート及びメラミンピロホスフェート(式VIIの全種類)及び尿素シアヌレート(式VIIIの種)である。

成分Bとして使用されるこれらの窒素化合物は、物によっては工業的に、公知方法に従い製造される。

ポリマーに添加すべき窒素化合物(成分B)の量は広い範囲内で変えることができる。通常、完成したポリマー成形材料を基準として1~30重量%の量が使用される。最適な量は、ポリマーの性質、使用したホスフィン酸塩(成分A)の性質及び窒素化合物自体の種類に依存し、実験によって簡単に求めることができる。好ましくは、3~20重量%、特に5~15重量%である。

好ましい熱可塑性ポリマーはエンジニアリングプラスチック、例えばポリスチレン-HI(高められた衝撃強さを持つもの、セクション5)に挙げたポリマーを参照)、ポリフェニレンエーテル、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、及びABSまたはPC/ABSなどのブレンドまたはポリブレンドである。

当該新規相乗難燃剤コンビネーションを使用するのに特に好ましいポリマーはポリエステルである。これは、そのポリマー鎖が、エステル基を介して連結された繰返し単位からなるポリマーである。特に好適なポリエステルは、例えば“Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, ed. Barbara Elvers,

Vol. 21A, Chapter 'Polyesters' (pp. 227-251), VCH, Weinheim-Basel-Cambridge-New York 1992”に記載されている。なお、この文献のこの記載内容は参考によってここに組み入れられて、掲載されたものとする。

当該難燃性化成分A及びBは、例えば、混合機中で、全ての構成分を粉末及び/または顆粒の形でプレミックスし、次いで配合機(例えば二軸スクリュー押出機)中で、ポリマー溶融物中にこの混合物を均一化することによって、ポリマー成形材料中に組み入れることができる。通常、この溶融物はストランドとして引抜き、冷却しそして粒状化する。成分A及びBは、計量添加システムを用いて配

合機中に、別々に直接導入することもできる。

また、難燃性化添加剤A及びBを完成したポリマー顆粒物に添加しそしてこの混合物を直接、射出成形機で加工して成形物を得ることもできる。

例えばポリエステルの場合、難燃性化添加剤A及びBを、重縮合操作の間にポリエステル塊に添加することもできる。

難燃性化成分A及びBの他に、当該成形材料には、フィラー及び強化材、例えばガラスファイバー、ガラス球、またはチョークなどの鉱物が添加されていてもよい。更に、該成形材料は、酸化防止剤、光安定剤、潤滑剤、着色剤、核剤または帯電防止剤などの他の添加剤を含んでいてもよい。使用できる添加剤の例は、ヨーロッパ特許出願公開第584 567号明細書に記載されている。

該難燃性ポリマー組成物、特にポリエステル成形材料は、例えば射出成形、押出成形または圧縮成形により、成形品(moldings)、フィルム、フィラメント及びファイバーを作製するのに適している。

#### 実施例

##### 1. 使用成分

市販ポリマー(顆粒物) :

ポリブチレンテレフタレート(PBT-GR) : Celanex 2300 GV1/30 (Hoechst  
Celanese, USA)、ガラスファイバーを30%含む。

(PBT) : Celanex 2500 (Hoechst  
Celanese USA)、フィラーも強化材も含まない。

ポリエチレンテレフタレート(PET-GR) : Impet 2600 GV1/30 (Hoechst AG  
, ドイツ)、ガラスファイバーを30%含む。

(PET) : Polyclear T 86 (Trevira GmbH,  
ドイツ)、フィラーも強化材も含まない。

- ポリアミド6(PA6) : Durethan B29(Bayer AG, ドイツ)、フィラーも強化材も含まない。
- ABSポリマー : Novodur P2X(Bayer AG, ドイツ)、フィラーも強化材も含まない。
- ポリプロピレン(PP) : Hostalen PPU 1080(Hoechst AG, ドイツ)
- 耐燃性化成分(粉末) :
- ジメチルホスフィン酸のアルミニウム塩(以下DMPALという)
  - メチルエチルホスフィン酸のアルミニウム塩(以下MEPALという)
  - メチルプロピルホスフィン酸のアルミニウム塩(以下MPPALという)
- 窒素含有相乗剤(粉末) :
- アラントイン(Soc. Francaise Hoechst, フランス)
  - ベンゾグアナミン(SKW, ドイツ)
  - グリコウリル(Soc. Francaise Hoechst, フランス)
  - 尿素シアヌレート(Chemie Linz, オーストリア)
  - メラミンシアヌレート(DSM, オランダ)
  - メラミンホスフェート(DSM, オランダ)
  - TPA-THEIC=トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレートのオリゴマー性テレフタル酸エステル(ヨーロッパ特許出願公開第584 562号によるもの)
- 酸化防止剤 :
- A0 1 : Hostanox 0 10 (Hoechst AG, ドイツ)
- A0 2 : Hostanox PAR 24 (Hoechst AG, ドイツ)
- 潤滑剤 :
- GL : Hoechst-Wachs E (Hoechst AG, ドイツ)
2. 難燃性ポリマー成形材料の調製、加工及び試験法
- 難燃性化成分を、以下の表に記載の割合で、ポリマー顆粒物及び使用する場合

には添加剤と混合し、そして二軸スクリュー押出機(model Leistritz LSM30/34)中に230~260°Cの温度で導入した。均一化されたポリマー押出物を引抜き、水浴中で冷却し次いで粒状化した。

十分に乾燥した後、この成形材料を、射出成形機(model Toshiba IS 100EN)により240~270°Cの溶融温度で試験片に加工し、そしてUL94試験(Underwriter Laboratories)に基づきその難燃性について試験し分類した。試験片の燃焼性は、酸素指数(ASTM D 2863-77によるLOI)を測定することによって評価した。

表1は、PBT、PET、PA6及びABS中でホスフィン酸塩を唯一の難燃性化成分として使用した比較例の結果を示す。

ホスフィン酸塩を、該新規窒素含有化合物と組み合わせて試験した例の結果は表2~8に示す。全ての量に係る表示は重量%であり、難燃性化添加剤も含む完成したポリマー成形材料を基準とするものである。

表1

比較例:PBT、PET、PA6及びABS中でホスフィン酸のアルミニウム塩を唯一の難燃性化成分として使用した例

ポリマー	MEPAL [%]	DMPAL [%]	MPPAL [%]	AO 1 [%]	AO 2 [%]	GL [%]	UL94に準ず るクラス (1.5mm)	LOI [%]
PBT-GR	15			0.15	0.2		V1	48.5
PBT-GR	20			0.15	0.2		V0 <sup>*)</sup>	49.5
PBT-GR		20					V0	46.0
PBT-GR			20	0.15	0.2		V0	50.0
PBT	10						V2	
PBT	15						V0	
PET-GR	5			0.15	0.2		V2	30.0
PET-GR	10			0.15	0.2		V0	36.5
PET	5			0.15	0.2		V2	28.0
PET	10			0.15	0.2		V0	41.5
PA6	15					0.5	V0	31.0
ABS	30						n. c. <sup>**)</sup>	52.5
PP	30						n. c. <sup>**)</sup>	

\*) 厚さ0.8mmの試験片でも達成されたクラス

\*\*) n. c.=not classifiable(クラス分け不能)

表2

実施例：PBT-GR中でホスフィン酸のアルミニウム塩を窒素含有相乗剤と組み合わせて使用した例

MEPAL [%]	DMPAL [%]	MPPAL [%]	相乗剤	相乗 剤の 量 [%]	A0 1 [%]	A0 2 [%]	UL94に 準ずる クラス (1.5mm)	LOI [%]
15			アラントイン	10	0.15	0.2	VO	41.0
10			ベンゾグアナミン	5	0.15	0.2	VO	41.0
15			ベンゾグアナミン	10	0.15	0.2	VO <sup>a)</sup>	
10			グリコウリル	10	0.15	0.2	VO	41.5
10			尿素シアヌレート	5	0.15	0.2	VO	44.0
8			メラミンシアヌレート	6	0.15	0.2	V1	48.0
10			メラミンシアヌレート	10	0.15	0.2	VO <sup>a)</sup>	49.5
15			メラミンシアヌレート	10	0.15	0.2	VO <sup>a)</sup>	50.0
	10		メラミンシアヌレート	10			VO	44.0
	10		メラミンシアヌレート	10	0.15	0.2	VO	48.5
10			メラミンホスフェート	5	0.15	0.2	VO	33.5
10			メラミンホスフェート	10	0.15	0.2	VO	28.0
5			TPA-THEIC	15	0.15	0.2	V1 <sup>a)</sup>	31.5
10			TPA-THEIC	10	0.15	0.2	V1	41.0
15			TPA-THEIC	10	0.15	0.2	VO <sup>a)</sup>	48.5

\*) 厚さ0.8mmの試験片でも達成されたクラス

表3

実施例：PBT中でMEPALを窒素含有相乗剤と組み合わせて使用した例

MEPAL [%]	相乗剤	相乗剤の量 [%]	A0 1 [%]	A0 2 [%]	UL94に準ず るクラス (1.5mm)	LOI [%]
8	グリコウリル	7	0.15	0.2	VO <sup>a)</sup>	33.5
5	メラミンシアヌレート	5	0.15	0.2	V2	25.0
8	メラミンシアヌレート	7	0.15	0.2	VO	34.0
8	TPA-THEIC	7	0.15	0.2	VO	36.5

\*) 厚さ0.8mmの試験片でも達成されたクラス

表4

実施例：PET-GR中でMEPALを窒素含有相乗剤と組み合わせて使用した例

MEPAL [%]	相乗剤	相乗剤の量 [%]	A0 1 [%]	A0 2 [%]	UL94に準ずる クラス (1.5mm)	LOI [%]
6	ベンゾグアナミン	4	0.15	0.2	V2	34.0
6	グリコウリル	4	0.15	0.2	V2	29.0
6	メラミンシアヌレート	4	0.15	0.2	V0	32.5
6	メラミンホスフェート	4	0.15	0.2	V2	35.5

表5

実施例：PET中にMEPALを窒素含有相乗剤と組み合わせて使用した例

MEPAL [%]	相乗剤	相乗剤の量 [%]	A0 1 [%]	A0 2 [%]	UL94に準ずる クラス (1.5mm)	LOI [%]
6	ベンゾグアナミン	4	0.15	0.2	V2	27.5
6	グリコウリル	4	0.15	0.2	V2	26.5
6	メラミンシアヌレート	4	0.15	0.2	V2	27.0

表6

実施例：PA6中にMEPALを窒素含有相乗剤と組み合わせて使用した例

MEPAL [%]	相乗剤	相乗剤の量 [%]	UL94に準ずる クラス (1.5mm)
8	ベンゾグアナミン	8	V2
8	メラミンシアヌレート	8	V0
8	メラミンホスフェート	8	V0

表7

実施例：ABS中にMEPALを窒素含有相乗剤と組み合わせて使用した例

MEPAL [%]	相乗剤	相乗剤の量 [%]	UL94に準 ずるクラス (1.5mm)	LOI [%]
15	ベンゾグアナミン	15	V2	33.5
15	グリコウリル	15	V2	37.0
15	尿素シアヌレート	15	V2	39.0
15	メラミンシアヌレート	15	V1	36.5

表8

実施例：PP中にMEPALを窒素含有相乗剤と組み合わせて使用した例

MEPAL [%]	相乗剤	相乗剤の量 [%]	UL94に準ず るクラス (1.5mm)
20	ベンゾグアナミン	10	V2
20	グリコウリル	10	V2
20	メラミンシアヌレート	10	V2

これらの実施例から、窒素含有化合物が、ホスフィン酸のアルカリ金属塩との該新規コンビネーションにおいて、非常に良好な難燃性化作用を示すことが明らかとなる。V0またはV1またはV2への分類を達成するために必要な、完成したポリマー成形材料を基準としたホスフィン酸塩の量は、該相乗性コンビネーションにおいて著しく低減できる。

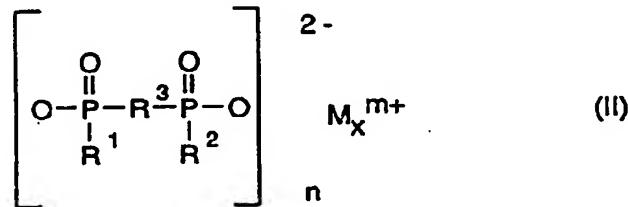
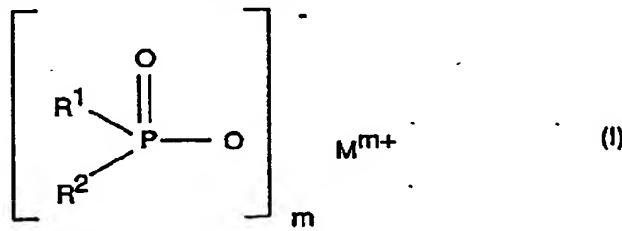
【手続補正書】特許法第184条の8第1項

【提出日】1998年5月22日(1998.5.22)

【補正内容】

請求の範囲

1. 成分Aとして、以下の式(I)で表されるホスフィン酸塩及び／または以下の式(II)で表されるジホスフィン酸塩及び／またはこれらのポリマー：



[式中、

$\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は、線状かまたは分枝状のC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-アルキル、好ましくはC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-アルキルであり、

$\text{R}^3$ は、線状かまたは分枝状のC<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-アルキレン、またはC<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-アリーレン、-アルキルアリーレン、-アリールアルキレンであり、

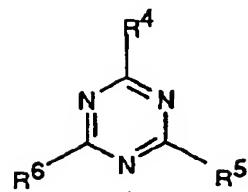
$M$ は、カルシウムイオン、アルミニウムイオン、亜鉛イオンであり、

$m$ は、2または3であり、

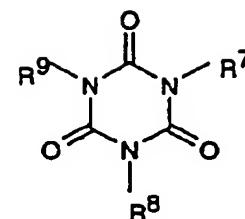
$n$ は、1または3であり、

$x$ は1または2である]

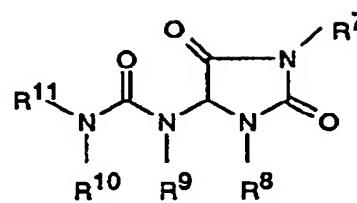
及び成分Bとして、以下の式(III)～(VII)の窒素化合物またはこれらの混合物：



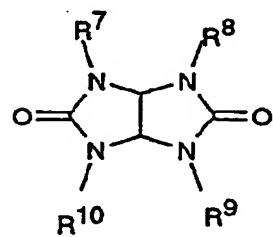
(III)



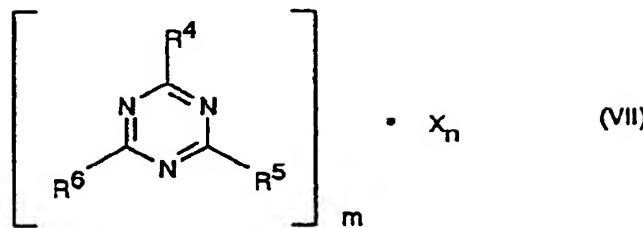
(IV)



(V)



(VI)



[式中、

R<sup>4</sup>～R<sup>6</sup>は、水素、C<sub>1</sub>～C<sub>8</sub>-アルキル、C<sub>5</sub>～C<sub>16</sub>-シクロアルキルまたは-アルキルシクロアルキル(これらは場合によってはヒドロキシルまたはC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>-ヒドロキシアルキル官能基によって置換されていてもよい)、C<sub>2</sub>～C<sub>8</sub>-アルケニル、C<sub>1</sub>～C<sub>8</sub>-アルコキシ、-アシル、-アシルオキシ、C<sub>6</sub>～C<sub>12</sub>-アリール、並び

に-O-R<sup>4</sup>及び-N(R<sup>4</sup>)R<sup>5</sup>であるかあるいはN-脂環式またはN-芳香族基であり(但し、R<sup>4</sup>～R<sup>6</sup>は同時に水素にはならない)、

R<sup>7</sup>～R<sup>11</sup>は、置換基-N(R<sup>4</sup>)R<sup>5</sup>、N-脂環式基及びN-芳香族基を除いて、R<sup>4</sup>～R<sup>6</sup>と同じ基である】

を含む、ポリマー用の相乗難燃剤コンビネーション。

2. Mがアルミニウムイオンである、請求の範囲第1項に記載の難燃剤コンビネーション。
3. 成分Bが、ベンゾグアナミン、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、アラントイン、グリコウリル、メラミンシアヌレート、メラミンホスフェート、ジメラミンホスフェート、メラミンピロホスフェートまたは尿素シアヌレートである、請求の範囲第1項または2項に記載の難燃剤コンビネーション。
4. 請求の範囲第1項～3項の一つまたはそれ以上に記載の難燃剤コンビネーションを、熱可塑性ポリマーを難燃性化するために使用する方法。
5. ポリスチレンHIポリフェニレンエーテル、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、並びにABSまたはPC/ABSタイプのブレンドまたはポリブレンドの種類のエンジニアリングプラスチックを難燃性化するための、請求の範囲第4項に記載の難燃剤コンビネーションの使用法。
6. ポリエステルを難燃性化するための、請求の範囲第4項に記載の難燃剤コンビネーションの使用法。
7. 成分A及びBを、互いに独立してそれぞれ、完成したポリマー成形材料を基準として、1～30重量%の濃度で使用する、請求の範囲第4項～6項の一つまたはそれ以上に記載の難燃剤コンビネーションの使用法。
8. 成分A及びBを、互いに独立してそれぞれ、完成したポリマー成形材料を基準として、3～20重量%の濃度で使用する、請求の範囲第4項～6項の一つまたはそれ以上に記載の難燃剤コンビネーションの使用法。
9. 成分A及びBを、互いに独立してそれぞれ、完成したポリマー成形材料を基準として、5～15重量%の濃度で使用する、請求の範囲第4項～6項の一つまたはそれ以上に記載の難燃剤コンビネーションの使用法。
10. 請求の範囲第1項～3項の一つまたはそれ以上に記載の難燃剤コンビネーションを含む、ポリマー用の相乗難燃剤コンビネーション。

ヨンを含む、難燃性ポリマー成形材料。

11. ポリマーが、ポリスチレン-HI、ポリフェニレンエーテル、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、並びにABSまたはPC/ABSタイプのブレンドまたはポリブレンドの種類のエンジニアリングプラスチックである、請求の範囲第10項に記載の熱可塑性ポリマー成形材料。
12. ポリマーがポリスチレンである、請求の範囲第10項に記載の熱可塑性ポリマー成形材料。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 97/01664

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6 C08K5/5313 C08K5/34 C08L67/00																			
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																			
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> <small>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)</small> IPC 6 C08K																			
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched																			
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)																			
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: center; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">EP 0 699 708 A (HOECHST) 6 March 1996 cited in the application see claims 1-3</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1,5,7</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">FR 2 422 698 A (PENNWLALT) 9 November 1979 see claims 1,2,19</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1,3,5,7</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">US 3 594 347 A (LAZARUS ET AL.) 20 July 1971 see column 2, line 19 - line 42; claims 1,6,12,20</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1,5,7</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">DE 22 52 258 A (HOECHST) 9 May 1974 cited in the application see page 5, paragraph 4; claim 1; examples</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1,7</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="padding: 2px;">---</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">-/-</td> </tr> </tbody> </table>		Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	EP 0 699 708 A (HOECHST) 6 March 1996 cited in the application see claims 1-3	1,5,7	A	FR 2 422 698 A (PENNWLALT) 9 November 1979 see claims 1,2,19	1,3,5,7	A	US 3 594 347 A (LAZARUS ET AL.) 20 July 1971 see column 2, line 19 - line 42; claims 1,6,12,20	1,5,7	A	DE 22 52 258 A (HOECHST) 9 May 1974 cited in the application see page 5, paragraph 4; claim 1; examples	1,7		---	-/-
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																	
A	EP 0 699 708 A (HOECHST) 6 March 1996 cited in the application see claims 1-3	1,5,7																	
A	FR 2 422 698 A (PENNWLALT) 9 November 1979 see claims 1,2,19	1,3,5,7																	
A	US 3 594 347 A (LAZARUS ET AL.) 20 July 1971 see column 2, line 19 - line 42; claims 1,6,12,20	1,5,7																	
A	DE 22 52 258 A (HOECHST) 9 May 1974 cited in the application see page 5, paragraph 4; claim 1; examples	1,7																	
	---	-/-																	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.																			
<small>* Special categories of cited documents :</small> <ul style="list-style-type: none"> <li><b>'A'</b> document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</li> <li><b>'B'</b> earlier document but published on or after the international filing date</li> <li><b>'L'</b> document which may throw doubt on priority claim(s) or which it cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</li> <li><b>'O'</b> document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</li> <li><b>'P'</b> document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</li> </ul>																			
<small>T</small> later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention																			
<small>X</small> document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone																			
<small>V</small> document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art																			
<small>R</small> document member of the same patent family																			
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report																		
16 July 1997	- 4. 08. 97																		
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5012 Postbus 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Engel, S																		

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 97/01664

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  Relevant to claim No.
X	EP 0 006 568 A (HOECHST) 9 January 1980 cited in the application see claims 1-3 ---
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 182 (C-1184), 29 March 1994 & JP 05 339417 A (ASAHI CHEM IND CO LTD.), 21 December 1993, see abstract & DATABASE WPI Section Ch, Week 0494 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A13, AN 94-031907 see abstract ---
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 420 (C-1093), 5 August 1993 & JP 05 086254 A (ASAHI CHEM CO LTD.), 6 April 1993, see abstract & DATABASE WPI Section Ch, Week 9318 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A18, AN 93-149347 see abstract -----

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP 97/01664

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 699708 A	06-03-96	DE 4430932 A JP 8073720 A		07-03-96 19-03-96
FR 2422698 A	09-11-79	US 4180495 A BE 875530 A DE 2915116 A GB 2021598 A JP 5500787B A NL 7900148 A US 4208321 A US 4208322 A		25-12-79 31-07-79 25-10-79 05-12-79 21-01-80 16-10-79 17-06-80 17-06-80
US 3594347 A	20-07-71	None		
DE 2252258 A	09-05-74	AT 336895 B AU 476909 B AU 6171973 A BE 806521 A CA 1021086 A CH 555869 A FR 2204659 A GB 1433210 A JP 49074736 A NL 7314432 A US 3900444 A ZA 7308245 A		25-05-77 07-10-76 24-04-75 25-04-74 15-11-77 15-11-74 24-05-74 22-04-76 18-07-74 29-04-74 19-08-75 25-09-74
EP 6568 A	09-01-80	DE 2827867 A JP 55005979 A		17-01-80 17-01-80

---

フロントページの続き

- (72)発明者 ヴァンツケ・ウォルフガング  
　　ドイツ連邦共和国、D—86405 マイティ  
　　ンゲン、メンデルストラーゼ、11アーネ
- (72)発明者 ブドツィンスキィ・ヴィンフリー  
　　ト ドイツ連邦共和国、D—65812 バート・  
　　ゾーデン、ローベルトーシュトルツースト  
　　ラーゼ、44